

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-206061

(P 2 0 0 2 - 2 0 6 0 6 1 A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002. 7. 26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09B 69/02		C09B 69/02	2H111
B41M 5/26		23/00	L 4H056
C09B 23/00		45/14	A 5D029
45/14			D
		45/20	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全26頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-126671 (P 2001-126671)

(22) 出願日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(31) 優先権主張番号 特願2000-203873 (P 2000-203873)

(32) 優先日 平成12年7月5日 (2000. 7. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-342427 (P 2000-342427)

(32) 優先日 平成12年11月9日 (2000. 11. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000155908  
株式会社林原生物化学研究所  
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

(72) 発明者 笠田 千秋  
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内

(72) 発明者 小山 恵範  
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内

(72) 発明者 河田 敏雄  
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内

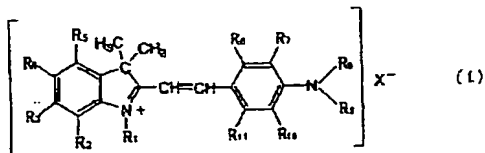
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチリル色素

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光記録媒体において良好な光特性と溶解性を発揮するスチリル色素とその用途を提供する。

【解決手段】 一般式1のスチリル色素並びにその色素を含んでなる光吸収剤、耐光性改善剤、光記録媒体、さらに、ジメチン鎖の一端にインドレニン環が結合してなるスチリル色素の陽イオンを与える化合物とアゾ系有機金属錯体の陰イオンを与える化合物とを反応させるスチリル色素の製造方法。

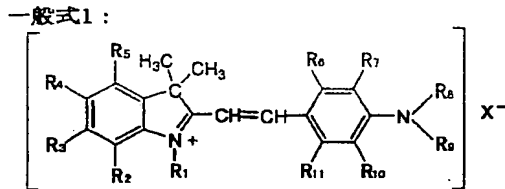


(R<sub>1</sub> ~ R<sub>8</sub> は独立に水素又は適宜の置換基を、X<sup>-</sup> は負に荷電する対イオンを表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜状態において700nmより短波長の可視光を実質的に吸収し、かつ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールにおける20℃の溶解度が10mg/mlを越える一般式1で表されるスチリル色素。

## 【化1】



一般式1において、R<sub>1</sub>乃至R<sub>10</sub>は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。X<sup>-</sup>は負に荷電するアゾ系有機金属錯体による対イオンを表す。

【請求項2】 アゾ系有機金属錯体が耐光性改善能を有する請求項1に記載のスチリル色素。

【請求項3】 融点を有しないか、融点が分解点と判別し難い請求項1又は2に記載のスチリル色素。

【請求項4】 分解点が240℃を越える請求項1、2又は3に記載のスチリル色素。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載のスチリル色素を含んでなる光吸収剤。

【請求項6】 請求項1乃至4のいずれかに記載のスチリル色素とともに、可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求項5に記載の光吸収剤。

【請求項7】 請求項1乃至4のいずれかに記載のスチリル色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求項5又は6に記載の光吸収剤。

【請求項8】 薄膜状態において700nmより短波長の可視光に感度を有する請求項5、6又は7に記載の光吸収剤。

【請求項9】 請求項1乃至4のいずれかに記載のスチリル色素を含んでなる耐光性改善剤。

【請求項10】 書込光として波長775乃至795nm付近の可視光を用いる光記録媒体において有効な請求項9に記載の耐光性改善剤。

【請求項11】 請求項1乃至4のいずれかに記載のスチリル色素を含んでなる光記録媒体。

【請求項12】 請求項1乃至4のいずれかに記載のスチリル色素とともに、可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求項11に記載の光記録媒体。

【請求項13】 請求項1乃至4のいずれかに記載のスチリル色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求項11又は12に記載の光記録媒体。

【請求項14】 書込光として800nmより短波長の可視光を用いる請求項11、12又は13に記載の光記

録媒体。

【請求項15】 一般式1に対応するスチリル色素の陽イオンを与える化合物とアゾ系有機金属錯体の陰イオンを与える化合物とを反応させる工程を経由する請求項1乃至4のいずれかに記載のスチリル色素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は有機色素化合物に関するものであって、とりわけ、光記録媒体において良好な光特性と溶解性を発揮するスチリル色素に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。

【0003】このうち、有機系光記録媒体は、通常、ポリメチン系色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板に塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を廉価に作製できる利点がある。加えて、有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があることと、有機系光記録媒体の一種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体に記録された情報を市販の読取専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

【0004】有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、情報の書込に用いるレーザー光の波長をGaAlAs系半導体レーザーによる現行の775乃至795nmから700nm以下に短波長化することによって、片面当りの記録容量を4.7GB以上に増大することを目指している。しかしながら、CD-R用として開発されたポリメチン系色素は、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、その多くが波長700nm以下のレーザー光を用いて情報を適切に書き込んだ

り読み取ったりできないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないこととなる。

【0005】有機系光記録媒体の高密度化を妨げる別の原因として、色素の熱分解性、耐熱性の問題がある。すなわち、有機系光記録媒体においては、レーザー光を吸収した色素が融解し、分解し、その際に発生する熱を利用してピットを形成しているところ、公知のポリメチン系色素の多くは融点と分解点が互いに分離しているうえに、それらの温度差が大きいことから、レーザー光を照射したときのピットの形成が緩慢になり、融解熱や分解熱が照射点の周囲にまで伝導して既に形成されている近接ピットを変形させ易いという問題がある。さらに、公知のポリメチン系色素の多くは分解点が低く、その結果として、耐熱性が小さいことから、読取に際して、レーザー光に長時間露光させると、蓄積した熱によって記録面におけるピット周辺とピットが形成されていない部分が変形し易いという問題がある。

【0006】さらに、有機系光記録媒体に用いるポリメチン系色素一般に共通する課題として、書込光や読取光に対する耐光性の問題がある。すなわち、有機系光記録媒体に頻用されるシアニン色素やスチリル色素などのポリメチン系色素は総じて耐光性が小さく、光記録媒体に用いると、レーザー光の照射に伴って発生する一重項酸素によってたやすく酸化され、分解すると言われてい

この問題を解消すべく、ポリメチン系色素に耐光性改善能を有する有機金属錯体を添加したり、前者の陽イオンに後者の陰イオンを一体に結合させるという提案がなされているけれども、従来公知の有機金属錯体や一体型ポリメチン系色素は有意な耐光性改善能を発揮するものの、TFPなどの有機溶剤における溶解度が小さいことから（高々10mg/ml程度）、光記録媒体を作製する作業の効率や製品の歩留りを改善し難いという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、光記録媒体において良好な光特性と溶解性を発揮する有機色素化合物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】斯かる課題を解決すべく、本発明者が鋭意研究し、検索したところ、ジメチン鎖の一端にインドレニン環が結合してなるスチリル色素の陽イオンを与える化合物とアゾ系有機金属錯体の陰イオンを与える化合物とを反応させる工程を経由して得ることのできるスチリル色素は、光記録媒体において良好な光吸収特性、耐光性を発揮するだけでなく、有機溶剤における溶解性や熱特性にも優れていることが判明した。この発明は、新規なスチリル色素の創製とその産業上有用な特性の発見に基づくものである。

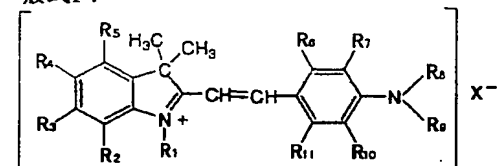
【0009】

【発明の実施の形態】この発明は前述の課題を、薄膜状態において700nmより短波長の可視光を実質的に吸収し、かつ、TFPにおける20℃の溶解度が10mg/mlを越える一般式1で表されるスチリル色素を提供することによって解決するものである。

【0010】

【化2】

一般式1:



【0011】一般式1において、R<sub>1</sub>乃至R<sub>11</sub>は水素原子又は適宜の置換基を表す。個別に説明すると、R<sub>1</sub>としては、通常、脂肪族炭化水素基が採用され、通常、炭素数8まで、望ましくは、炭素数5以下の、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、2-ペンテニル基などから選択される。

【0012】一般式1におけるR<sub>2</sub>乃至R<sub>7</sub>、並びにR<sub>8</sub>、及びR<sub>9</sub>としては、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、メチル基、エチル基、エチニル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、2-ペンテン-4-イニル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、ヘブチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などの脂肪族若しくは脂環式炭化水素、フェニル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、メチル基、キシリル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ピフェニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、第一級アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピ

ルアミノ基、ジブロピルアミノ基、イソブロピルアミノ基、ジイソブロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、*o*-トリルイジノ基、*m*-トリルイジノ基、*p*-トリルイジノ基、*o*-アニシジノ基、*m*-アニシジノ基、*p*-アニシジノ基、キシリジノ基などのアミノ基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、イソプロピルスルファモイル基、ジイソプロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などのアシルアミノ基、さらには、スルフィノ基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基などの置換基が適宜採用される。

【0013】一般式1における $R_2$ 及び $R_3$ としては、通常、互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が採用され、個々の脂肪族炭化水素基としては、通常、炭素数4以下の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが、また、芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基などの単環式のものが挙げられる。

【0014】一般式1における $R_1$ 乃至 $R_7$ のいずれかが水素原子を有する置換基である場合、その水素原子は、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、トリフルオロメトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、ビフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クメニル基、*p*-クメニル基、*m*-クメニル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、シンナミル基などの芳香族炭化水素基、2-ピリジル基、2-キノリル基、2-テトラヒドロピラニル基、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル基、1,3-ジオキサラン-2-イル基、3,5-ジメチルイソキサゾール-4-イル基、3-ピペリジニル基、ピペリジノ基、モルホリノ基、1-ピペラジニル基、ピロリジン-1-イル基、1-メチル-ピロリジニル基、2-ベンゾイミダゾリル基、5-ウラシル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基などの複

素環基、さらには、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルフィノ基、スルホ基などの酸素、硫黄又は窒素を含む特性基によって置換されていてもよい。

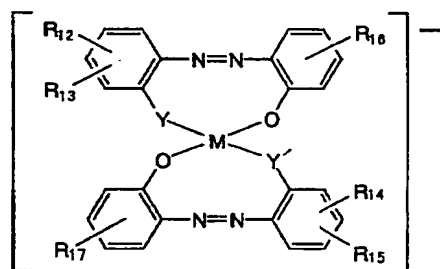
【0015】なお、一般式1における $R_2$ は、隣接する $R_2$ 及び/又は $R_4$ が結合する炭素原子と結合し合っ、例えば、テトラヒドロキノリン環、ピペラジン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ユロリジン環などの窒素原子を1又は複数含んでなる単環式又は多環式の複素環を形成していてもよい。一般式1における $R_2$ 及び $R_3$ も、それらが結合している窒素原子を含むか、さらに、その窒素原子が結合しているベンゼン環をも含んで $R_2$ 又は $R_3$ におけると同様の複素環を形成していてもよい。

【0016】さて、一般式1において、 $X^-$ は負に荷電するアゾ系有機金属錯体、望ましくは、耐光性改善能あるアゾ系有機金属錯体による対イオンを表す。個々の対イオンとしては、例えば、一般式2乃至一般式6で表されるものが挙げられ、これらは、いずれも、一般式1におけるスチリル色素の陽イオンと安定な塩、錯体又は複合体を構成するとともに、そのスチリル色素の陽イオンの耐光性を改善する性質が顕著であることから、この発明を実施するうえで極めて有用である。

【0017】

【化3】

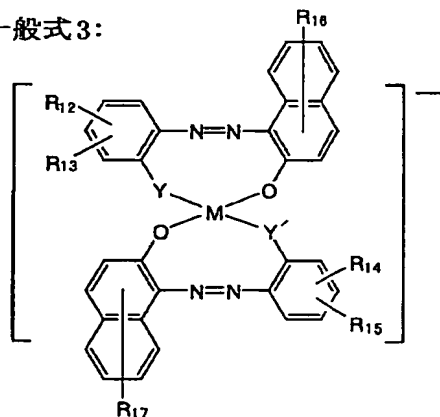
一般式2:



【0018】

【化4】

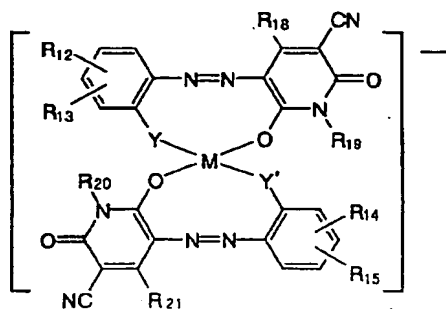
一般式3:



【0019】

【化5】

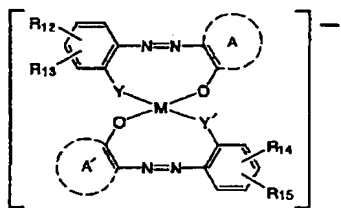
## 一般式4:



【0020】

【化6】

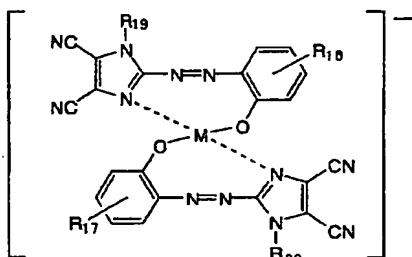
## 一般式5:



【0021】

【化7】

## 一般式6:



【0022】一般式2乃至一般式6を通じて、Mは中心金属であって、通常、例えば、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルビジウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウムなどの周期律表における第3族乃至第12族の金属元素から選ばれる。

【0023】一般式2乃至一般式5を通じて、R<sub>12</sub>乃至R<sub>19</sub>は、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、

1-シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、イソプロピルスルファモイル基、ジイソプロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、スルホアミノ基、シアノ基又はニトロ基を表す。Y及びY'は、例えば、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子などの周期律表における第16族の元素から選ばれる互いに同じか異なるヘテロ原子を表す。

【0024】一般式2、一般式3及び一般式6を通じて、R<sub>1</sub>及びR<sub>1'</sub>は、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、第一級アミノ基若しくはメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、o-トルイジノ基、m-トルイジノ基、p-トルイジノ基、キシリジノ基、ピリジルアミノ基、ピペラジニル基、ピペリジノ基、ピロリジノ基などの置換若しくは無置換の脂肪族、脂環式若しくは芳香族アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、スルフィノ基、スルホ基又はスルホンアミド基を表す。これらの置換アミノ基、カルバモイル基、スルホ基及びスルホンアミド基における水素原子は、その1又は複数、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル

基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、フェニル基、ビフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、シンナモイル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基などの置換基により置換されていてもよい。

【0025】一般式4及び一般式6を通じて、 $R_1$ 、乃至 $R_2$ は、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基などの脂肪族炭化水素基を表す。斯かる脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、フェニル基、ビフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、キシリル基、メシチル基、シンナモイル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

【0026】一般式5において、A及びA'は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれるヘテロ原子を1又は複数含んでなる、互いに同じか異なる、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピペリジノ基、ピペリジル基、キノリル基、イソオキサゾリル基などの五員環乃至十員環の複素環基を表し、その複素環基は、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチ

ルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、ビフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、シンナモイル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基などの置換基を1又は複数有していてもよい。なお、一般式5で表されるアゾ系有機金属錯体を構成するアゾ化合物は、常法にしたがって、一般式5に対応する $R_1$ 、及び $R_2$ か、あるいは、 $R_3$ 、及び $R_4$ を有するジアゾニウム塩と、分子内に、カルボニル基に隣接する活性メチレン基を有する、例えば、イソオキサゾロン化合物、オキサゾロン化合物、チオナフテン化合物、ピラゾロン化合物、バルビツル酸化合物、ヒダントイン化合物、ロダニン化合物などの複素環式化合物を反応させることによって得ることができる。

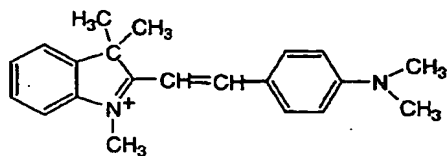
【0027】この発明によるスチリル色素の具体例としては、例えば、化学式1乃至化学式36で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において700nmより短波長の可視光を実質的に吸収するうえに、自然光、人工光などの環境光に対する耐光性が大きく、TFPなどの光記録媒体の作製に頻用される有機溶剤における溶解度も大きい特徴がある。また、その多くは、融点を有しないか、融点が分解点と判別し難いうえに、分解点が高く、分解点付近で急峻に分解する。したがって、これらのスチリル色素は、書込光として700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光を用いるDVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤として極めて有用である。さらに、これらのスチリル色素は、シアニン色素一般に対して著明な耐光性改善能を発揮することから、DVD-Rにおける光吸収剤としてのみならず、主として、シアニン色素により記録層を構成し、書込光として、波長が700nmを越え、800nmを越えない可視光、通常、波長775乃至795nmのレーザー光を用いる、例えば、CD-Rにおける耐光性改善剤としても有用である。

【0028】

【化8】

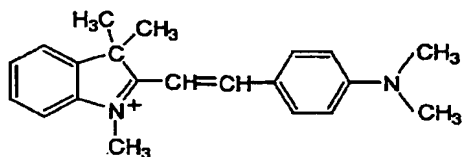
11

化学式1:



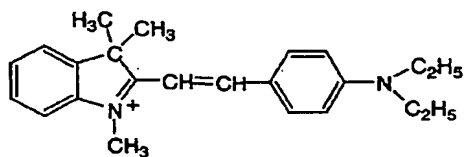
[ 0 0 2 9 ]

化学式2:



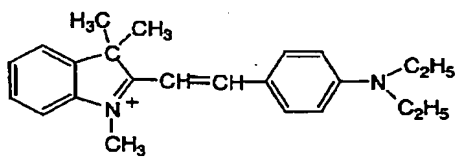
[ 0 0 3 0 ]

化学式3:



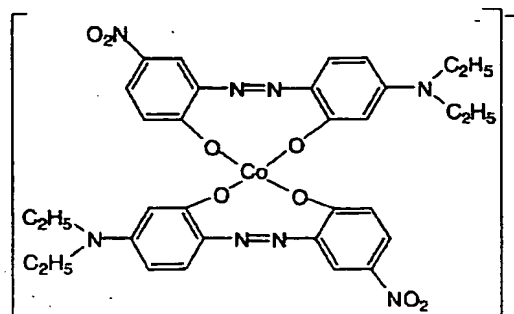
[ 0 0 3 1 ]

化学式4:

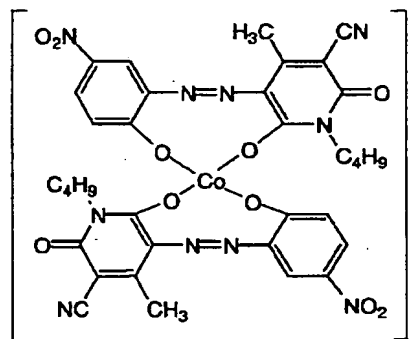


[ 0 0 3 2 ]

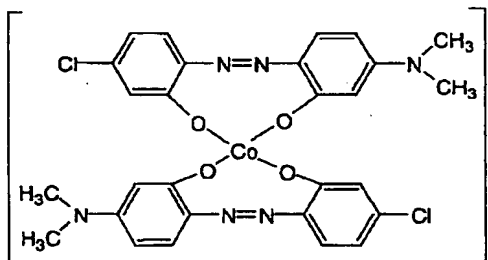
12



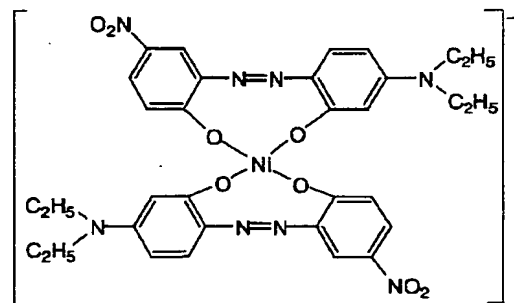
10 [化 9]



[化 1 0]



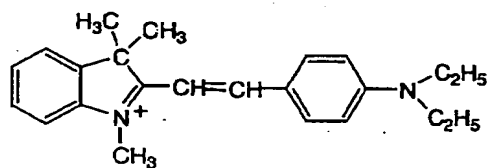
30 [化 1 1]



40 [化 1 2]

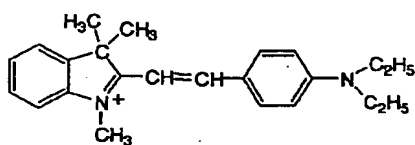
13

化学式5:



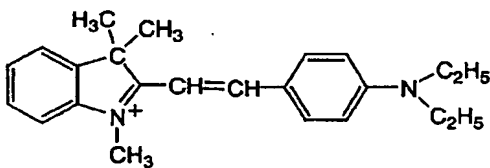
[ 0 0 3 3 ]

化学式6:



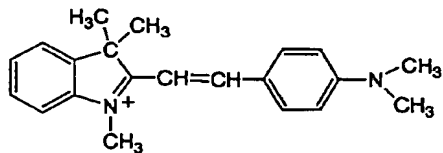
[ 0 0 3 4 ]

化学式7:



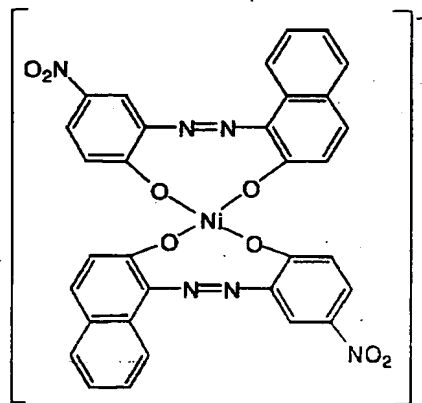
[ 0 0 3 5 ]

化学式8:

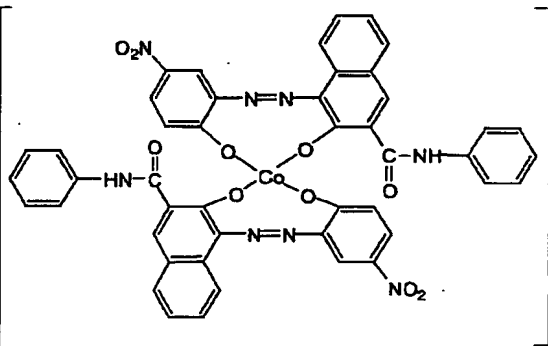


[ 0 0 3 6 ]

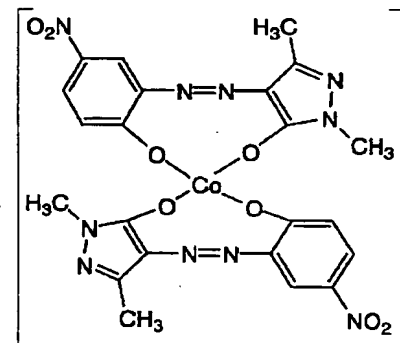
14



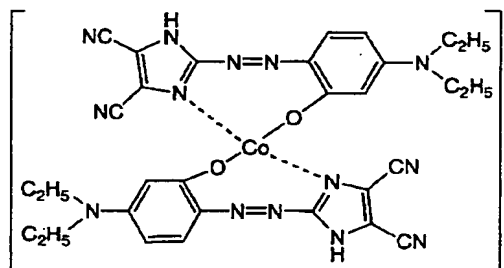
[ 化 1 3 ]



[ 化 1 4 ]



[ 化 1 5 ]

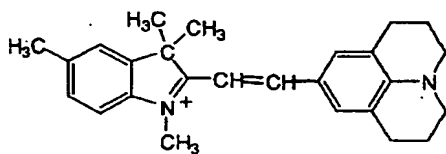


[ 化 1 6 ]



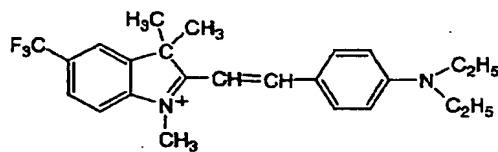
15

化学式9:



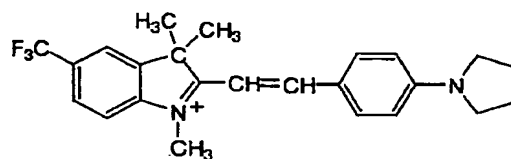
[0037]

化学式10:



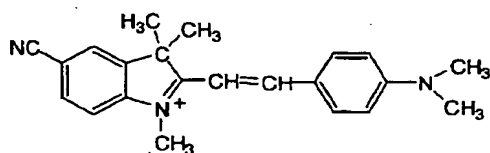
[0038]

化学式11:



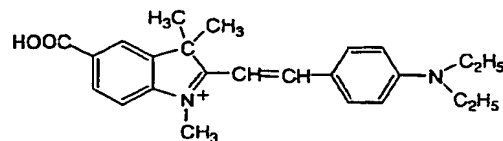
[0039]

化学式12:



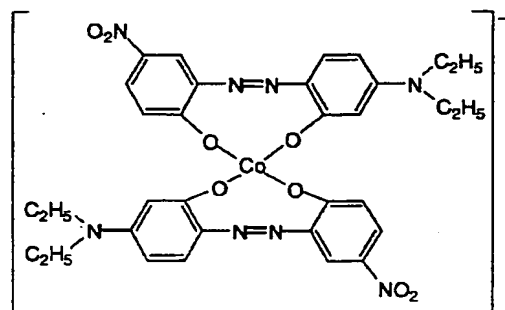
[0040]

化学式13:

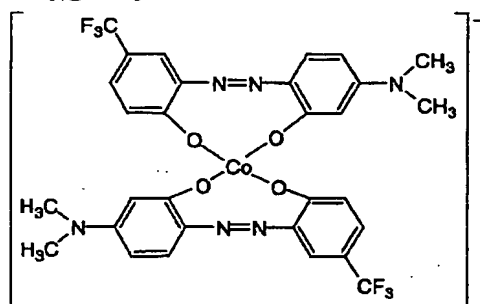


[0041]

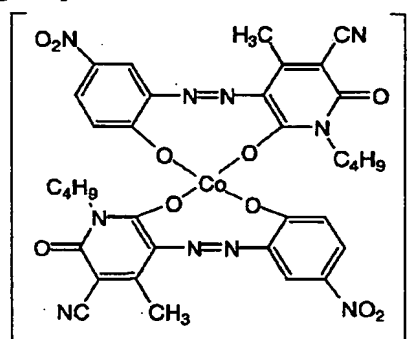
16



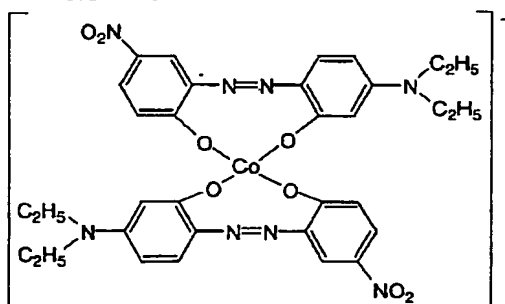
10 [化17]



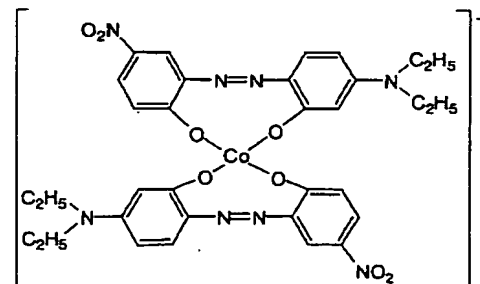
20 [化18]



[化19]



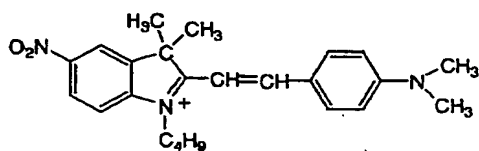
[化20]



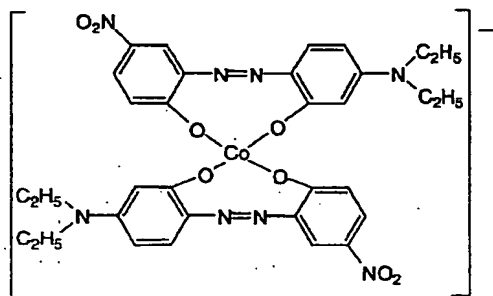
50 [化21]

17

化学式14:



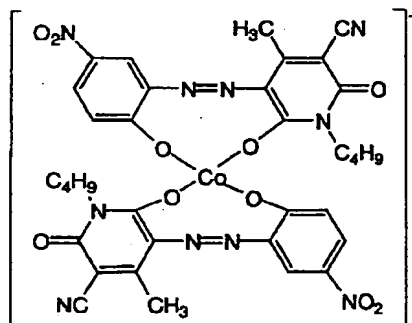
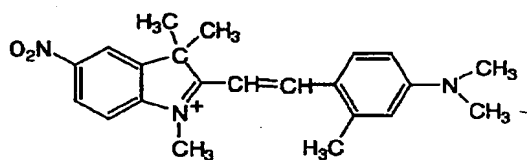
18



[ 0 0 4 2 ]

10 [化 2 2]

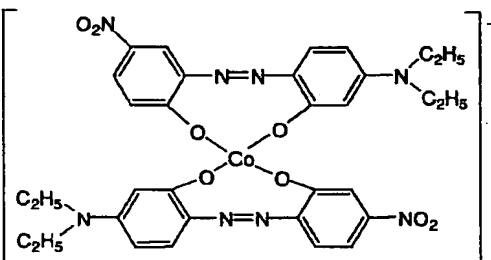
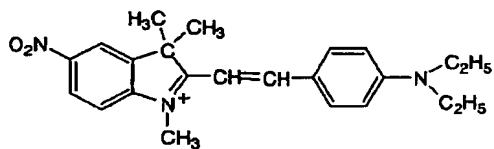
化学式15:



[ 0 0 4 3 ]

20 [化 2 3]

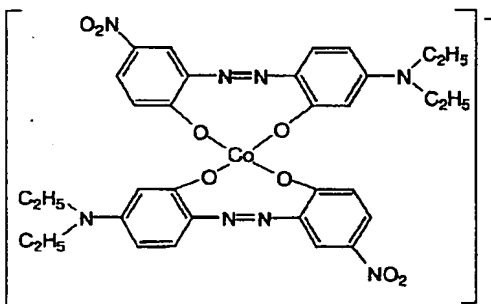
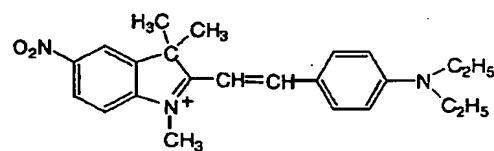
化学式16:



[ 0 0 4 4 ]

[化 2 4]

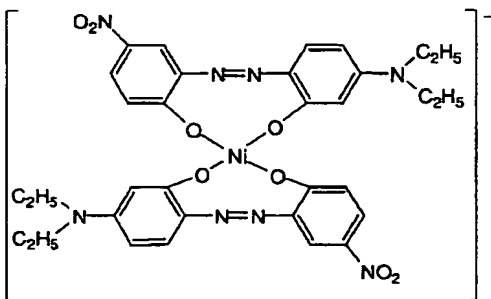
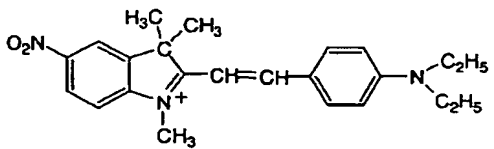
化学式17:



[ 0 0 4 5 ]

[化 2 5]

化学式18:

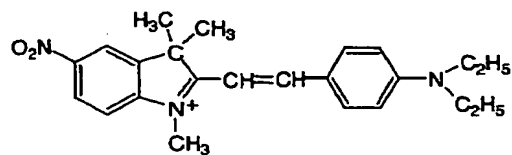


[ 0 0 4 6 ]

[化 2 6]

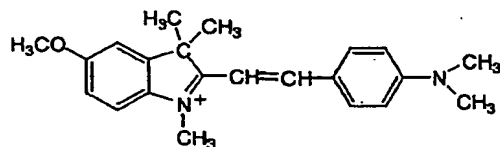
19

化学式19:



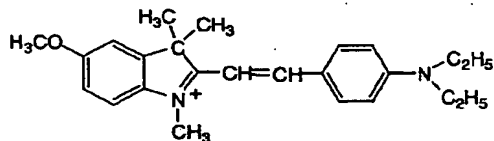
[ 0 0 4 7 ]

化学式20:



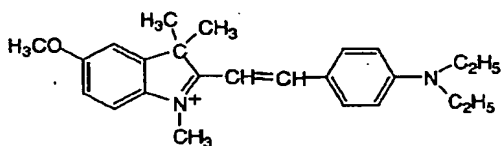
[ 0 0 4 8 ]

化学式21:



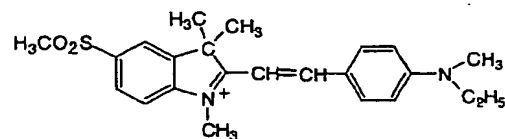
[ 0 0 4 9 ]

化学式22:



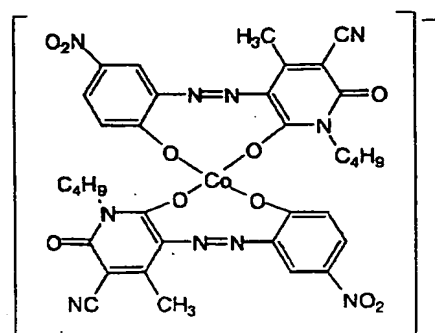
[ 0 0 5 0 ]

化学式23:

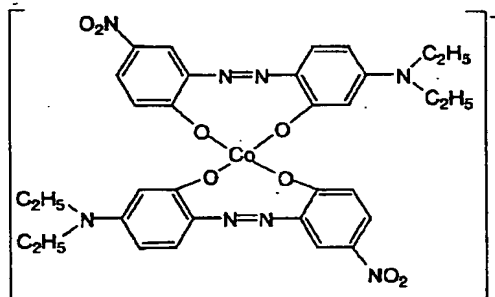


[ 0 0 5 1 ]

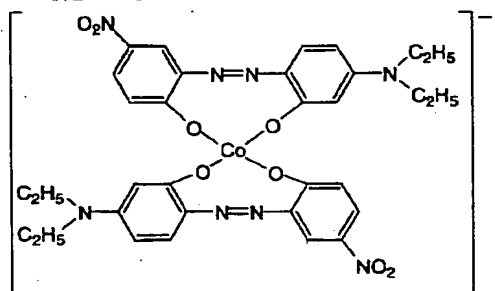
20



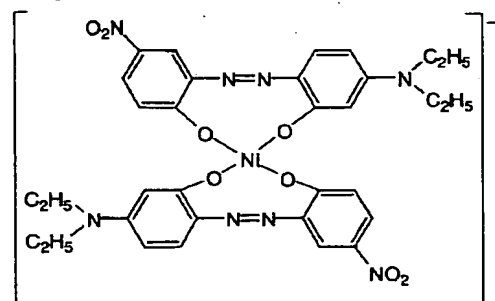
10 [化 2 7]



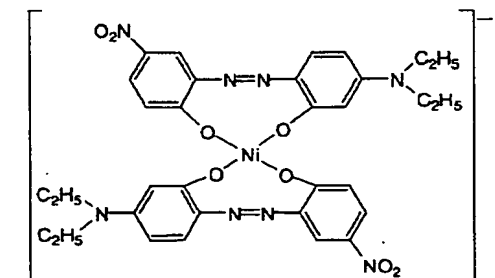
20 [化 2 8]



[化 2 9]



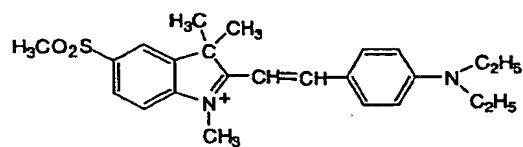
[化 3 0]



[化 3 1]

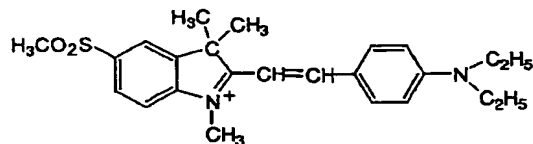
21

化学式24:



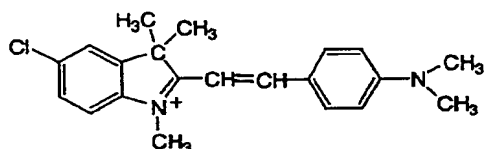
[ 0 0 5 2 ]

化学式25:



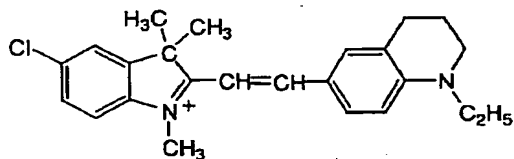
[ 0 0 5 3 ]

化学式26:



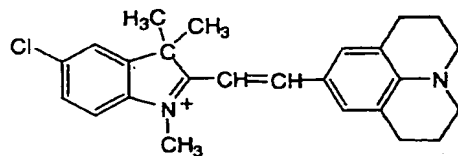
[ 0 0 5 4 ]

化学式27:



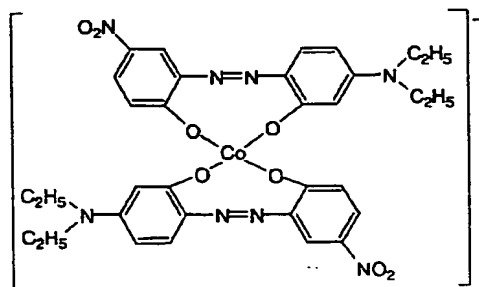
[ 0 0 5 5 ]

化学式28:

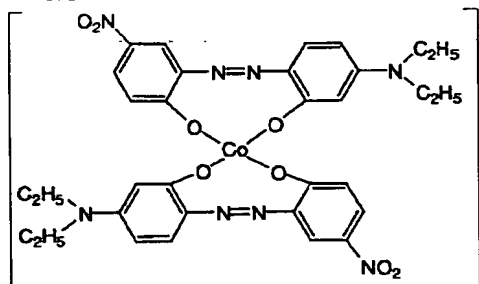


[ 0 0 5 6 ]

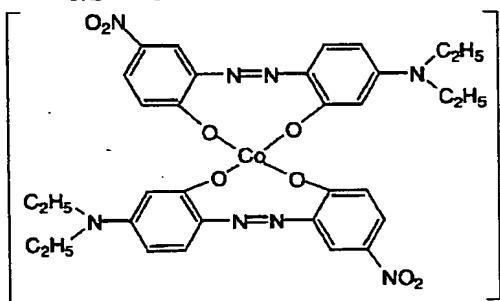
22



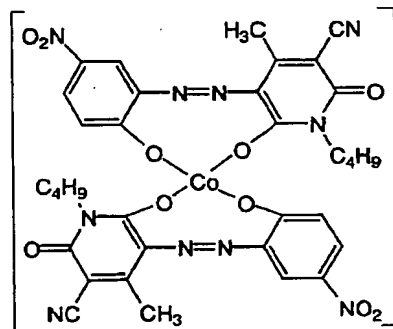
[化 3 2]



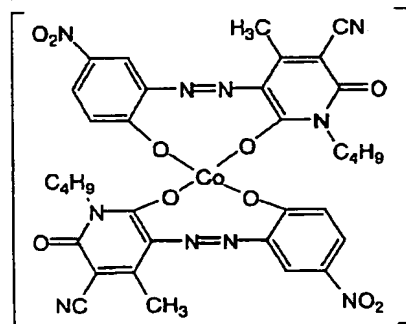
[化 3 3]



[化 3 4]



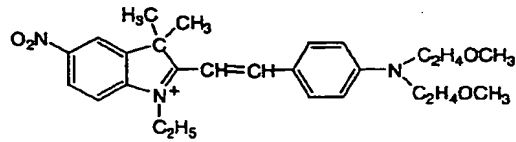
[化 3 5]



[化 3 6]

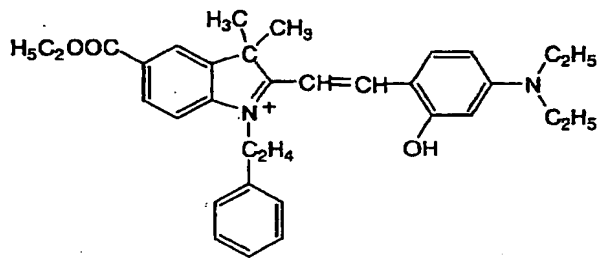
23

化学式29:



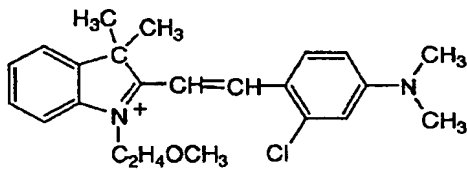
[ 0 0 5 7 ]

化学式30:



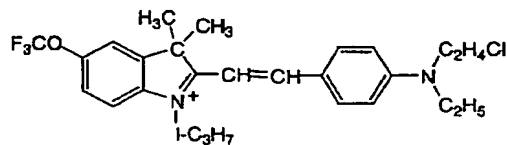
[ 0 0 5 8 ]

化学式31:



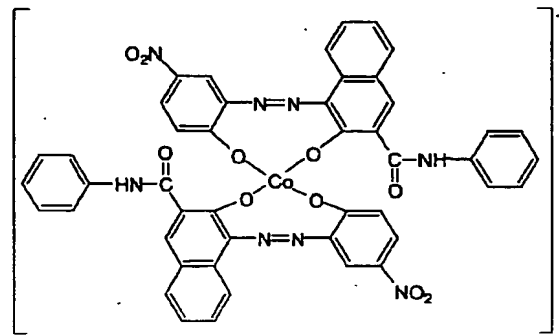
[ 0 0 5 9 ]

化学式32:

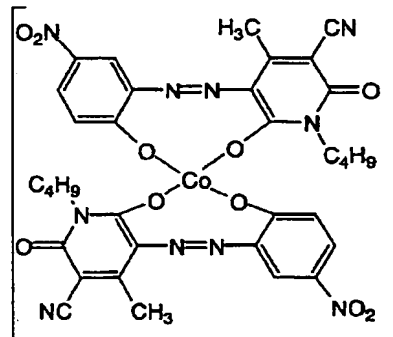


[ 0 0 6 0 ]

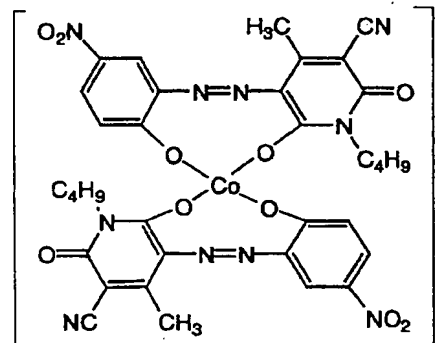
24



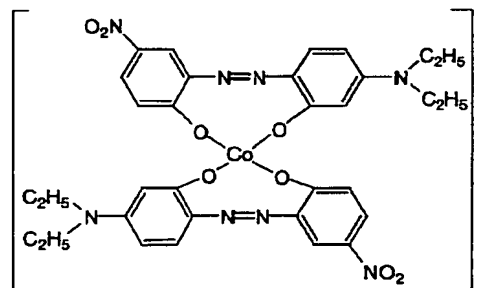
10 [化 3 7]



[化 3 8]



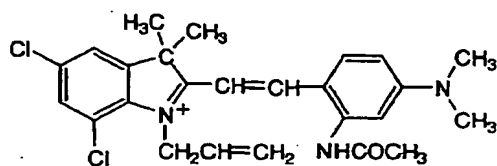
[化 3 9]



[化 4 0]

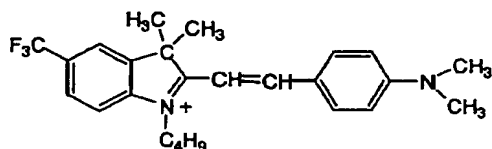
25

化学式33:



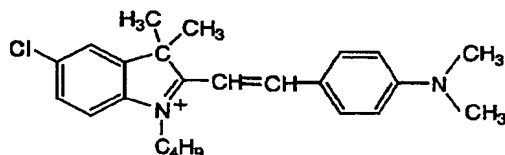
【0061】

化学式34:



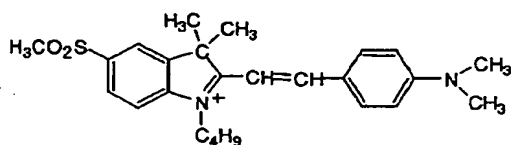
【0062】

化学式35:



【0063】

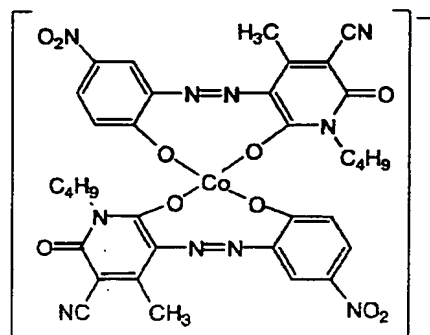
化学式36:



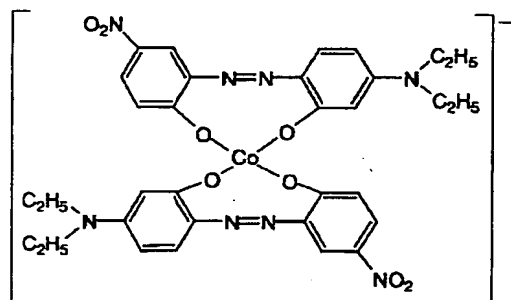
【0064】この発明のスチリル色素は諸種の方法で調製することができるけれども、経済性を重視するのであれば、一般式1に対応するスチリル色素の陽イオンを与える化合物とアゾ系有機金属錯体の陰イオンを与える化合物とを反応させる工程を経由する方法が好適である。具体的には、例えば、反応容器にこれらの化合物を適量とり（通常当量前後）、適宜の溶剤中、攪拌しながら周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

【0065】溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサ

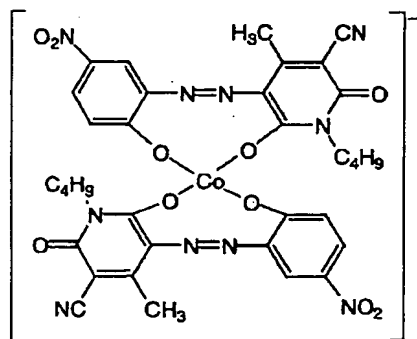
26



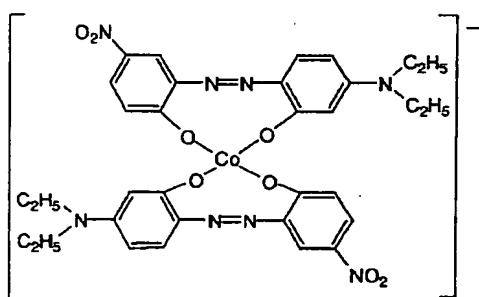
【化41】



【化42】



【化43】



ン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロ

ピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルピトール、エチルカルピトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-アセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルphosphorotriamido、phosphorotriamidoなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0066】溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍の範囲にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。化学式1乃至化学式36で表される化合物は、いずれも、上記した方法によって所望量を得ることができる。ちなみに、一般式1に対応するスチリル色素の陽イオンは、例えば、ケー・ヴェンカタラマン『ザ・ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ』、1952年、アカデミック・プレス発行、第2巻、1、172乃至1、174頁やケー・ヴェンカタラマン『ザ・ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ』、1971年、アカデミック・プレス発行、第4巻、317乃至327頁に記載された方法に準じて、ポリメチン系色素に汎用される陰イオンとの塩の形態で得ることができる。また、アゾ系有機金属錯体の陰イオンは、汎用の方法により、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどの金属イオンとの塩、テトラアリールアンモニウム化合物、トリアリールアルキルアンモニウム化合物若しくはテトラアルキルアンモニウム化合物との塩、さらには、ピリジニウム化合物、インドレニウム化合物、ベンゾインドレニウム化合物、ピペラジニウム化合物、ピロリジニウ

ム化合物などの複素環アンモニウム化合物との塩として得ることができる。

【0067】斯くして得られるこの発明のスチリル色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための通常一般の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。なお、この発明のスチリル色素をDVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤として用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び／又は蒸留などの方法によって精製しておくのが望ましい。

【0068】次に、この発明のスチリル色素の用途について説明すると、この発明のスチリル色素は、既述のとおり、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光を実質的に吸収する。しかも、この発明のスチリル色素は、公知の類縁化合物とは違って、後記する実施例の方法により測定すると、分解点（熱重量分析において、被験試料としてのスチリル色素の重量が減少し始める温度）が融点（示差熱分析において、被験試料としてのスチリル色素が吸熱し始める温度）と著しく近接し（通常、融点と分解点の温度差が約10℃以下）、融点を有しないか、融点が分解点と判別し難いことに加えて、分解点が240℃を越え、より好適なものにおいては245乃至290℃と極めて高いうえに、分解点付近で急峻に分解する。したがって、この発明のスチリル色素は、斯かる性質を具備する化合物が必要とされる、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有することとなり、とりわけ、情報の書込・読取に700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光を用いるDVD-Rなどの高密度光記録媒体において極めて有用である。

【0069】特に、この発明のスチリル色素は、DVD-Rなどの高密度光記録媒体に用いると、書込に際して、照射点のスチリル色素だけが速やかに分解して所定のピットを形成することとなり、公知の類縁化合物を用いる場合とは違って、融解熱や分解熱が照射点の周囲にまで伝導してすでに形成されている近接ピットを変形することがないので、光記録媒体における限られた記録面に微小なピットを高密度且つ迅速に形成するのが極めて容易となる。融点や分解点の低い有機色素化合物は、読取に際して、光記録媒体を長時間読取光に露出させると、蓄積した熱によって記録面におけるピット周辺とピットが形成されていない部分に変形し易いという問題があるところ、この発明のスチリル色素の多くは分解点が

高いので、斯かる問題を招来し難い。加えて、この発明のスチリル色素は、TFPなどの光記録媒体の分野で頻用される有機溶剤において実用上支障のない溶解性を発揮するので、この発明のスチリル色素を光記録媒体の基板に塗布する作業の効率や製品の歩留りを上げたり、製品の品質、特性を高水準に維持するのが容易となる。ちなみに、この発明のスチリル色素は、TFPにおける20℃の溶解度が10mg/mlを越え、その多くが20mg/ml以上、より好適なものは50mg/ml以上の溶解度を示す。

【0070】そこで、この発明によるスチリル色素の用途に関連して、光記録媒体への適用を例に挙げて説明すると、この発明のスチリル色素は、光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は従来公知の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、この発明のスチリル色素の1又は複数に、必要に応じて、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の1又は複数を含有せしめたり、汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤などを1又は複数含有せしめたうえで有機溶剤に溶解し、この溶液を光吸収剤として噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面に均一に塗布し、乾燥させて記録層となる光吸収剤による薄膜を形成した後、必要に応じて、反射率が45%以上、望ましくは、55%以上になるように、真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法などにより、金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属若しくはそれらの合金か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを塗布し、光照射するか加熱して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。その後、必要に応じて、上述のようにして記録層、反射層及び保護層を形成した一対の基板を、例えば、接着剤、粘着シートなどにより保護層同士を対向させて貼り付けるか、あるいは、保護層に対して基板における同様の材料、形状の保護板を貼り付ける。

【0071】光記録媒体の分野において、この発明のスチリル色素と組合せて用いる他の有機色素化合物としては、それが可視光を実質的に吸収し、この発明のスチリル色素と組合せて用いることによって光記録媒体における記録層の光反射率や光吸収率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチン鎖又はジメチン鎖、トリメチン鎖、テトラメチン鎖、ペンタメチン鎖、ヘキサメチン鎖、ヘプタメチン鎖などのポリ

メチン鎖の両端に置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 $\alpha$ -ナフトイミダゾール環、 $\beta$ -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 $\alpha$ -ナフトオキサゾール環、 $\beta$ -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 $\alpha$ -ナフトセレナゾール環、 $\beta$ -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、 $\alpha$ -ナフトチアゾール環、 $\beta$ -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 $\alpha$ -ナフトテルラゾール環、 $\beta$ -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサンジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チオフエン環、チオナフテン環、チオバルビツール酸環、チオヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、ビペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、フタラジン環、プテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、スチリル色素、アズレニウム色素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、フェナントレン色素などのポリメチン系色素に加えて、アクリジン系、アザヌレン系、アゾ系、アゾ金属錯体系、アントラキノ系、インジゴ系、インダンスレン系、オキサジン系、キサンテン系、ジオキサジン系、チアジン系、チオインジゴ系、テトラピラボルフィラジン系、トリフェニルメタン系、トリフェノチアジン系、ナフトキノ系、ピロメテン系、フタロシアニン系、ベンゾキノ系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ボルフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜配合して用いられる。なお、この発明のスチリル色素と組合せて用いる有機色素化合物としては、薄膜状態において可視領域、とりわけ、波長400乃至850nmに吸収極大を有するものが望ましく、例えば、同じ特許出願人による特開2001-31916号



公報（発明の名称「シアニン色素」）、及び、出願公開された、特許協力条約に基づく国際出願WO00/61687号明細書（発明の名称「シアニン色素」、特願2000-81541号に基づく優先権主張）に開示されたシアニン色素や、出願公開された、特許協力条約に基づく国際出願WO01/19923号明細書（発明の名称「スチリル色素」、特願2000-143035号に基づく優先権主張）に開示されたスチリル色素は特に好適である。

【0072】 既述のとおり、この発明のスチリル色素は耐光性が甚だ大きいので、DVD-Rなどの高密度光記録媒体に用いる場合、従来公知のポリメチン系色素を用いる場合とは違って、耐光性改善剤を必要不可欠の要素として配合する必要がない。しかしながら、この発明は適宜の耐光性改善剤を併用する態様を除外するものでは決してなく、用途に応じて汎用の耐光性改善剤を1又は複数組合せて用いてもよい。個々の耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラシアノキノジメタン化合物、ジインモニウム化合物、ビス〔2-クロロ-3-メトキシ-4-（2-メトキシエトキシ）ジチオベンジル〕ニッケル（商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造）、ホルマザン金属錯体、アゾ系金属錯体などの金属錯体が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。望ましい耐光性改善剤はニトロソ化合物やホルマザン金属錯体、アゾ系有機金属錯体を含んでなるものであり、個々のニトロソ化合物及びホルマザン金属錯体としては、例えば、同じ特許出願人による特開2000-344750号公報（発明の名称「フェニルピリジルアミン誘導体」）に開示されたフェニルピリジルアミン骨格を有するニトロソ化合物や、ホルマザン化合物の1又は複数を配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、有機溶剤におけるこの発明のスチリル色素の溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や自然光などの環境光への露光によるスチリル色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を一層効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、光吸収剤としてのスチリル色素1モルに対して耐光性改善剤を0.01乃至10モル、望ましくは、0.05乃至5モルの範囲で加減しながら含有せしめる。

【0073】 この発明のスチリル色素は諸種の有機溶剤において実用上全く支障のない溶解性を発揮するので、スチリル色素を基板に塗布するための有機溶剤にも特に制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあっては、例えば、光記録媒体の作製に頻用されるTFPか、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メ

チルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、オクタン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、2-イソプロポキシ-1-エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジアセトンアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1,3-ジアセチルアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらを適宜組合せて用いる。

【0074】 とりわけ、この発明のスチリル色素は、例えば、TFPやメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明のスチリル色素を溶解し、基板に塗布しても、乾燥後、スチリル色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明のスチリル色素の多くは、非ハロゲン溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、さらには、エチルメチ

ルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮する。この発明のスチリル色素を斯かるセロソルブ類やアルコール類に溶解してポリカーボネートなどのプラスチック製基板に塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

【0075】基板も汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトポリマー法

(2P法)、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.1乃至1.2mmのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シート、接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長400乃至800nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン(スチレン共重合体)、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレン-アロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周に転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至0.8 $\mu$ mの範囲になるように、また、深さが70乃至200nmの範囲になるようにするのが望ましい。

【0076】この発明によるスチリル色素は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度0.5乃至5%(w/w)の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが10乃至1,000nm、望ましくは、50乃至500nmになるように基板に均一に塗布される。なお、溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板に下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、燐酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、バルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、

ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンをはじめとするポリマーが単独又は組合せて、重量比で、スチリル色素の0.01乃至10倍用いられる。

【0077】この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明によるDVD-Rなどの高密度光記録媒体は、例えば、Ga<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>系、AlGaInP系、GaAsP系、GaAlAs系、InGaP系、InGaAsP系若しくはInGaAlP系の半導体レーザーか、あるいは、分布帰還型、ブラッグ反射型などの第二高調波発生素子(SHG素子)と組合せたNd-YAGレーザーなどによる700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、それをやや上回るか下回る波長のレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明のスチリル色素と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ビットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取るときの出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、4mWを上回り、50mWを越えない範囲で書き込み、読取は0.1乃至4mWの範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるビットとビットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

【0078】斯くして、この発明による光記録媒体においては、700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光による光ピックアップを用いることによって、現行の標準的なCD-Rに採用されている1.6 $\mu$ mを下回るトラックピッチ(通常0.74 $\mu$ m)で0.834 $\mu$ m/ビットを下回るビット長(通常0.4 $\mu$ m/ビット)の安定にして微小なビットを高密度且つ迅速に形成することができる。したがって、例えば、直径12cmのディスク状基板を用いる場合には、公知のシアニン色素では容易に達成できなかった、記録容量が片面で0.682GBを遥かに越え(通常、片面当り4.7GB)、画像及び音声を約

2 時間分記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

【0079】この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録することができるので、文書、データ及びコンピュータプログラムなどを記録・保管するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本など、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可資料、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1 回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとしても極めて有用である。

【0080】この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク（登録商標）、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込

可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、ビデオソフト、オーディオソフト、コンピュータグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピュータ、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

【0081】以上においては、この発明によるスチリル色素の光記録媒体の分野における用途として、書込光として 700 nm より短波長の可視光を用いる DVD-R などの高密度光記録媒体への適用を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明によるスチリル色素の用途は DVD-R などの高密度光記録媒体だけではなく、CD-R などの現行の光記録媒体において、例えば、波長 775 乃至 795 nm 付近の可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の 1 又は複数と組合せることによって、その光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として 700 nm より短波長の可視光を用いる有機系光記録媒体へ適用する場合であっても、この発明のスチリル色素をして基板上に直接ピットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、775 乃至 795 nm 付近の可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の 1 又は複数と組合せることによって、700 nm より短波長の可視光による励起エネルギーをこの発明のスチリル色素を介してこれらの有機色素化合物に移動させ、もって、後者の化合物を分解することによって、間接的にピットを形成してもよい。さらに言えば、この発明という光記録媒体とは、この発明のスチリル色素が 700 nm より短波長の可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を包含するものであって、熱変形型のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

【0082】既述のとおり、この発明のスチリル色素は、主としてシアニン色素により記録層を構成し、書込光として、波長が 700 nm を越え、800 nm を越えない可視光、通常、波長 775 乃至 795 nm 付近のレーザー光を用いる、例えば、CD-R における耐光性改善剤としても有用である。斯かる光記録媒体において、この発明によるスチリル色素と組合せて用いるシアニン色素としては、ペンタメチン鎖の両端に互いに同じか異なる 1H-ベンゾ[e]インドール骨格又は 3H-ベンゾ[g]インドール骨格のいずれかを有する、例えば、同じ特許出願人らによる特開平 3-203692 号公報、特開平 3-203693 号公報、特開平 5-239149 号公報、特開平 6-199045 号公報、特願 2000-275764 号明細書（発明の名称「シアニン

色素」)などに記載されたペンタメチン系シアニン色素が挙げられる。シアニン色素に対するスチリル色素の添加量としては、添加量が少ないと、所期の耐光性改善が得られず、反対に、多いと光記録媒体の電気特性が悪化することから、通常、シアニン色素の 0.5 乃至 50% (w/w)、望ましくは、3 乃至 30% (w/w) の範囲で加減する。この場合、耐光性改善剤として、この発明によるスチリル色素とともに、必要に応じて、他の耐光性改善剤を 1 又は複数組合せて用いてもよく、とりわけ、ホルマザン金属錯体は、薄膜状態において、この発明によるスチリル色素やシアニン色素と良好なアモルファス性を発揮し、耐熱性も大きいので、特に好ましい。

【0083】この発明によるスチリル色素を、例えば、CD-Rなどの、書込光として700nmより長波長の可視光を用いる光記録媒体における耐光性改善剤として用いる場合、必ずしも、この発明のスチリル色素を記録層へ含有せしめる必要はない。例えば、この発明によるスチリル色素を、適宜のバインダーとともに下引層へ含有せしめるか、あるいは、必要に応じて、既述のバインダーの1又は複数とともに適宜有機溶剤に溶解し、溶液を基板の外表面、すなわち、書込光を照射する面の全体又は一部に塗布することによって、この発明のスチリル色素による保護膜を形成する。斯かる下引層や保護膜は、基板を透過した自然光や人工光などの環境光から記録層を保護し、光記録媒体の耐久性、とりわけ、ジッター特性、ブロックエラー率をはじめとする電気特性を大幅に改善することができる。基板の一部に溶液を塗布する場合、溶液を印刷材料、塗料として用いることによって、基板の外表面に、例えば、文字、模様、絵、数字、記号などを印刷したり記入することができる。

【0084】さらに、この発明のスチリル色素は700nmより短波長の可視光を実質的に吸収することから、斯かるスチリル色素を含んでなるこの発明の光吸収剤は、光記録媒体における用途に加えて、可視光を実質的に吸収する用途に応じた他の有機色素化合物の1又は複数と適宜組合せて、例えば、重合性化合物を可視光に露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための材料としても有用である。また、この発明の光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケ

ースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコンピュータなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オーブンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収容するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色度、色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

【0085】以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

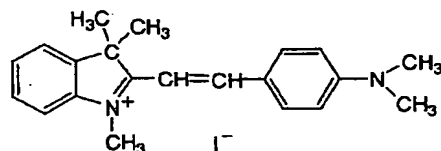
【0086】

【実施例1】〈スチリル色素〉反応容器にアセトニトリル500mlをとり、化学式37で表されるスチリル色素2.2gと、耐光性改善能を有する化学式38で表されるアゾ系有機金属錯体3.4gをそれぞれ添加し、加熱溶解した後、80℃で1時間加熱攪拌して反応させた。反応混合物から溶剤を留去し、析出した結晶を濾取したところ、化学式1で表されるこの発明のスチリル色素の暗緑色結晶が3.3g得られた。

【0087】

【化44】

化学式37:

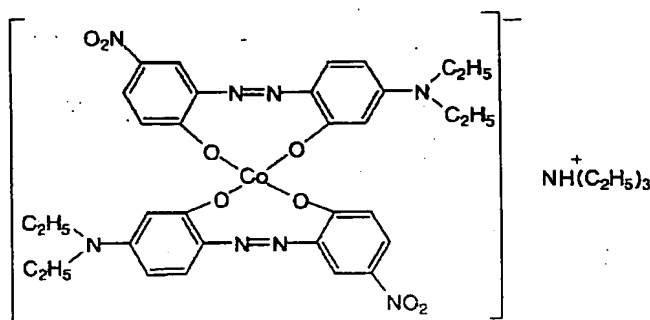


【0088】

【化45】

39

化学式38:



【化48】

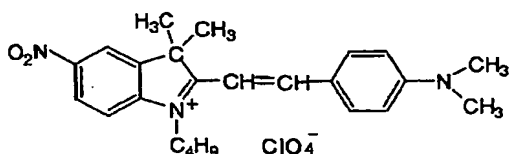
【0089】

【実施例2】〈スチリル色素〉反応容器にアセトニトリル300mlをとり、化学式39で表されるスチリル色素2gと、耐光性改善能を有する化学式40で表されるアゾ系有機金属錯体2.4gをそれぞれ添加し、加熱溶解した後、80℃で1時間加熱攪拌して反応させた。反応混合物から溶剤を留去し、析出した結晶を濾取したところ、化学式14で表されるこの発明のスチリル色素の暗緑色結晶が2.4g得られた。

【0090】

【化46】

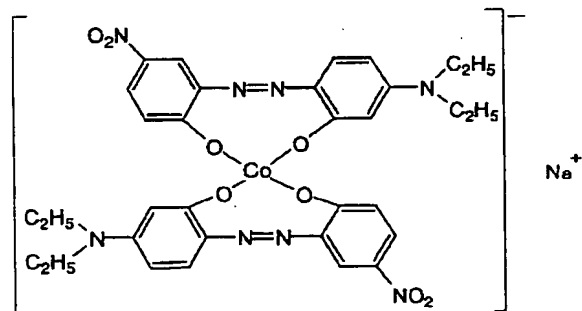
化学式39:



【0091】

【化47】

化学式40:

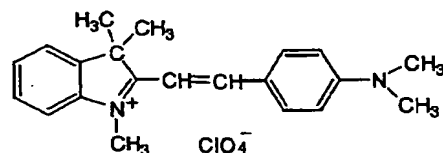


【0092】

【実施例3】〈スチリル色素〉反応容器にアセトニトリル300mlをとり、化学式41で表されるスチリル色素1.5gと、耐光性改善能を有する化学式42で表されるアゾ系有機金属錯体3.1gをそれぞれ添加し、加熱溶解した後、80℃で1時間加熱攪拌して反応させた。反応混合物から溶剤を留去し、析出した結晶を濾取したところ、化学式2で表されるこの発明のスチリル色素の暗緑色結晶が1.8g得られた。

【0093】

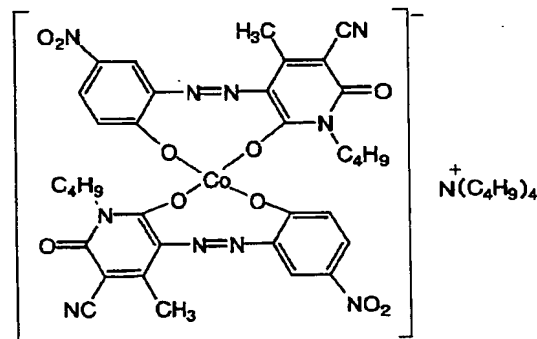
化学式41:



【0094】

20 【化49】

化学式42:



30

【0095】

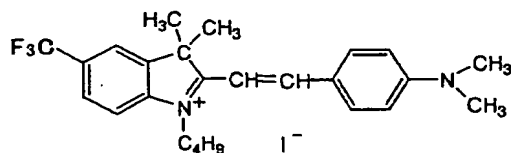
【実施例4】〈スチリル色素〉反応容器にアセトニトリル300mlをとり、化学式43で表されるスチリル色素2gと、耐光性改善能を有する化学式42で表されるアゾ系有機金属錯体2.7gをそれぞれ添加し、加熱溶解した後、80℃で1時間加熱攪拌して反応させた。反応混合物から溶剤を留去し、析出した結晶を濾取したところ、化学式35で表されるこの発明のスチリル色素の暗緑色結晶が1.4g得られた。

40

【0096】

【化50】

化学式43:



50 【0097】なお、この発明のスチリル色素は、構造に

よって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化学式 1 乃至化学式 36 で表されるものを含めて、いずれも実施例 1 乃至実施例 4 の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて調製することができる。

【0098】

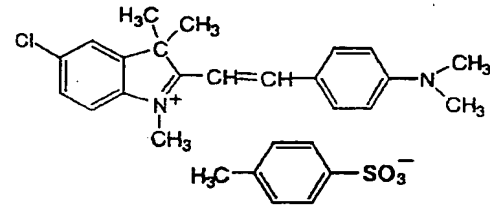
【実施例 5】〈スチリル色素の光特性〉表 1 に示すスチリル色素につき、常法にしたがって、メタノール溶液にしたとき、ガラス板上に製膜したときの可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。そのときに得られた溶液状態及び薄膜状態における吸収極大波長を表 1 に纏めた。図 1 及び図 2 に示すのは、それぞれ、化学式 26 で表されるこの発明のスチリル色素と化学式 44 で表される公知の類縁化合物の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。ちなみに、化学式 44 で表される

スチリル色素は、高密度光記録媒体における有用性が報告されている公知の類縁化合物である。

【0099】

【化 51】

化学式 44:



【0100】

【表 1】

スチリル色素	吸収極大波長 (nm)		融点 (℃)	分解点 (℃)	溶解度 (mg/ml)	備考
	溶液状態	薄膜状態				
化学式 1	537	565	*	286.0	86.5	本発明
化学式 2	514	529	*	310.2	124.7	本発明
化学式 8	541	558, 596	*	268.9	108.1	本発明
化学式 9	543, 557	562, 614	239.2	246.3	141.3	本発明
化学式 12	552	565, 607	*	253.2	37.3	本発明
化学式 14	576	565, 624	*	269.3	43.4	本発明
化学式 20	536	563	256.5	267.2	133.8	本発明
化学式 26	544	562	251.6	259.3	59.4	本発明
化学式 34	546	564	*	283.4	29.0	本発明
化学式 36	553	565	*	257.9	143.5	本発明
化学式 44	551	530	208.4	236.1	未測定	対 照

注：\* は、融点を有しないか、融点が分解点と区別し難いことを示す。

【0101】表 1 における吸収極大波長並びに図 1 及び図 2 の可視吸収スペクトルに見られるとおり、試験に供したこの発明のスチリル色素は、いずれも、化学式 44 で表される類縁化合物と同様、溶液状態においては波長 510 乃至 580 nm 付近に、また、薄膜状態においては波長 520 乃至 630 nm 付近の可視領域にそれぞれ吸収極大を有していた。このことは、この発明のスチリル色素がアゾ系有機金属錯体と一体になった形態にありながら、公知の類縁化合物と同様の光吸収特性を有し、薄膜状態にすると、700 nm より短波長の可視光、とりわけ、波長 630 乃至 680 nm 付近のレーザー光を吸収極大の長波長側の吸収端により実質的に吸収することを物語っている。

【0102】

【実施例 6】〈スチリル色素の溶解性〉表 1 に示すスチリル色素につき、常法にしたがって、TFP における 20℃ の溶解度を測定した。結果を表 1 に併記する。

【0103】表 1 の結果に見られるとおり、試験に供したこの発明のスチリル色素は、いずれも、TFP における 20℃ の溶解度が 10 mg/ml を越え（より具体的

には 20 mg/ml 以上）、化学式 1、化学式 2、化学式 8、化学式 9、化学式 20、化学式 26 及び化学式 36 で表されるスチリル色素にいたっては 50 mg/ml 以上にも達した。光記録媒体の基板に塗布する際、ポリメチン系色素は、通常、濃度 0.5 乃至 5% (w/w) の溶液に調製される。この発明のスチリル色素が光記録媒体の作製に頻用される TFP において斯くも大きな溶解度を示したことは、この発明のスチリル色素を DVD-R などの高密度光記録媒体に用いることによって、光記録媒体を作製する作業の効率や製品の歩留りを高水準に維持し得ることを物語っている。

【0104】

【実施例 7】〈スチリル色素の熱特性〉被験試料として、表 1 に示すこの発明のスチリル色素のいずれかを適量とり、デジタル熱分析計（商品名『TGA/DTA 220 型』、セイコー電子工業株式会社製造）を用いる通常の示差熱分析計（以下、「DTA」と略記する。）及び熱重量分析（以下、「TGA」と略記する。）に供することによって、融点（TGA において、被験試料としてのスチリル色素が吸熱し始める温度）及び分解点（DT

Aにおいて、被験試料としてのスチリル色素の重量が減少し始める温度)をそれぞれ決定した。併行して、化学式44で表される公知の類縁化合物についても同様の分析をした。結果を表1に併記する。化学式26で表されるこの発明のスチリル色素と化学式44で表される公知の類縁化合物については、それぞれ、図3及び図4にTGA及びDTAの分析結果を示した。なお、TGA及びDTAにおいて、昇温気温度は10℃/分の昇温モードに設定した。

【0105】表1及び図4の結果に見られるとおり、化学式44で表される類縁化合物は互いに分離した融点と分解点とを有するうえに、分解点付近における分解が著しく緩慢であった。これに対して、試験に供したこの発明のスチリル色素は、いずれも、分解点付近で急峻に分解し、とりわけ、化学式1、化学式2、化学式8、化学式12、化学式14、化学式34及び化学式36で表されるスチリル色素にいたっては、分解点に達すると同時に分解するほどの急峻な分解性を示した。また、試験に供したこの発明のスチリル色素は、いずれも、分解点が240℃を越え、化学式1、化学式2及び化学式34で表されるスチリル色素にいたっては、実に、280℃以上にも達する著しく高い分解点を示した。特筆すべきは、化学式44で表される類縁化合物が融点及び分解点をそれぞれ有し、しかも、それらが互いに分離し、温度差が28℃にも達したのに対して、試験に供したこの発明のスチリル色素のほとんどが融点を有しないか、融点が分解点と判別し難かったことである。これらの結果は、この発明のスチリル色素が熱特性において類縁化合物を凌駕することを物語っている。

【0106】化学式44で表される類縁化合物のように、緩慢に分解する色素は、既述のとおり、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、その限られた記録面に安定にして微小なピットを高密度に形成するのが困難である。また、基板のガラス転移温度にもよるけれども、分解点が低い色素は、一般に、光記録媒体において光吸収剤として用いると、低出力のレーザー光で情報を書き込める利点がある半面、読取に際して、レーザー光に長時間露光すると、蓄積した熱によって記録面におけ

るピット周辺やピットが形成されていない部分が変形し、ジッターや読取エラーが発生し易くなる。この発明のスチリル色素が薄膜状態において700nmより短波長の可視光を実質的に吸収することと、融点を有しないか、融点が分解点と判別し難く、しかも、その分解点が高く、分解点付近における分解速度が際立って大きいことは、この発明のスチリル色素を光吸収剤として用いることによって、ジッターが小さく、読取エラーが発生し難い、読取光や自然光などの環境光への露光に対して安定な高密度光記録媒体が得られることを物語っている。

【0107】

【実施例8】〈スチリル色素の耐光性〉被験試料として、化学式26で表されるこのスチリル色素をTFP3mlに15mg加えた後、室温下にて超音波を5分間印加して溶解させた。その後、常法にしたがって、この溶液を研磨したガラス基板(5cm×5cm)の片面に一定量滴下し、基板を1,000rpmで1分間回転させることによって溶液を基板上に均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾燥させた。

【0108】次いで、スチリル色素を塗布した基板の波長600nmにおける透過率(T<sub>0</sub>)を測定した後、ガラス基板を500Wキセノンランプに25分間露光した。その後、直ちに波長600nmにおける透過率(T)を再度測定し、これらの透過率T及びT<sub>0</sub>を数1に代入して色素残存率(%)を計算した。併行して、この発明のスチリル色素に代えて化学式44で表される公知の類縁化合物15mgをTFPに溶解するとともに、これに化学式38で表されるアゾ系有機金属錯体2mgを耐光性改善剤として加える系と加えない系とをそれぞれ設け、これらを上記と同様に処置して対照とした。結果を表2に纏めた。

【0109】

【数1】

$$\text{色素残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

【0110】

【表2】

スチリル色素	耐光性改善剤	色素残存率(%)	備考
化学式26	一体	100	本発明
化学式44	無添加	3.2	対照
化学式44	添加	89.5	対照

【0111】表2の結果に見られるとおり、アゾ系有機金属錯体を一切用いなかった系においては、僅か25分間の露光によって97%のスチリル色素が変化し、当初の光吸収特性を発揮し得なくなっていた。これに対して、この発明のスチリル色素を用いた系においては、スチリル色素が変化することなく残存していた。スチリル

色素にアゾ系有機金属錯体を配合した系は、アゾ系有機金属錯体を一切用いなかった系と比較すると、スチリル色素が変化する割合は小さかったものの、色素残存率は高々89%程度であり、この発明のスチリル色素におよばなかった。これらの結果は、この発明によるスチリル色素の耐光性が甚だ大きく、DVD-Rなどの高密度光

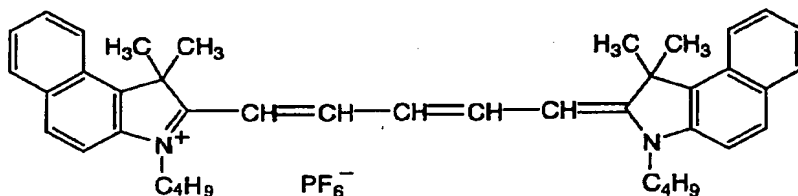
記録媒体において安定した光吸収特性を発揮することを示している。

# [0112]

【実施例 9】〈光記録媒体〉光吸収剤として表 1 に記載されたこの発明のスチリル色素のいずれかを TFP に濃度 2 % (w/w) になるように添加し、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。この溶液を、常法にしたがって膜濾過した後、トラック内周に同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部を転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板（直径 12 cm、厚さ 0.6 mm）の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚さ 120 nm の記録層を形成した。その後、基板に金を厚さ 100 nm になるようにスパッタリングして記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ダイキュアクリア SD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形成した後、保護層に密着させてポリカーボネート製のディスク状保護板（直径 12 cm、厚さ 0.6 mm）を貼り付けることによって光記録媒体を作製した。

【0113】本例の光記録媒体は、いずれも、4 GB を越える記録容量を有し、発振波長 630 乃至 680 nm 付近のレーザー素子を用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。発振波長 658 nm の半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記

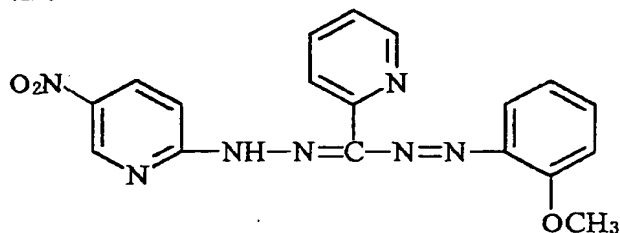
化学式 45 :



# [0116]

## [化 53]

化学式 46 :



【0117】本例の光記録媒体は、いずれも、0.6 GB を越える記録容量を有し、発振波長 775 乃至 795 nm 付近のレーザー素子を用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。発振波長 785 nm の半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、1

記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、1 μm /ピットを下回る微小なピットが 1 μm を下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

# [0114]

【実施例 10】〈光記録媒体〉TFP に光吸収剤として化学式 45 で表されるペンタメチン系シアニン色素を濃度 2 % (w/w) になるように加え、さらに、耐光性改善剤として、化学式 2 で表されるこの発明のスチリル色素と化学式 46 で表されるホルマザン化合物のニッケル錯体を、それぞれ、濃度 0.2 % (w/w) 及び 0.3 % (w/w) になるように加え、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。この溶液を、常法にしたがって膜濾過した後、トラック内周に同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部を転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板（直径 12 cm、厚さ 1.2 mm）の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚さ 120 nm の記録層を形成した。その後、基板に金を厚さ 100 nm になるようにスパッタリングして記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ダイキュアクリア SD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形成して光記録媒体を作製した。

# [0115]

## [化 52]

μm /ピットを下回る微小なピットが 1 μm を下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

# [0118]

【実施例 11】〈光記録媒体〉TFP に化学式 1、化学式 2、化学式 14 又は化学式 35 のいずれかで表されるスチリル色素と汎用のポリアクリレート系バインダーをそれぞれ濃度 0.1 % (w/w) になるように加え、溶解した。別途、耐光性改善剤としての化学式 2 及び化学式 46 で表されるスチリル色素及びホルマザン化合物のニッケル錯体を省略した以外は実施例 10 におけると同様にして光記録媒体を作製し、その基板の外面上記で調製したスチリル色素とポリアクリレート系バインダーを含む TFP 溶液を均一に回転塗布することによって、この発明のスチリル色素を含有する保護膜を有する 4 種類の光記録媒体を作製した。

【0119】本例の光記録媒体は、いずれも、0.6 GB を越える記録容量を有し、発振波長 775 乃至 795



nm付近のレーザー素子を用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。比較のために、併行して、保護膜におけるスチリル色素を省略した対照の光記録媒体を作製し、本例の光記録媒体とともに、発振波長785nmの半導体レーザー素子を用い、常法にしたがって矩形波の試験信号を書き込み、660nmの人工光(0.5mW/cm<sup>2</sup>)へ24時間露光した後、電気特性を調べた。その結果、スチリル色素を含有する保護膜を設けた光記録媒体は、対照と比較して、電気特性全般において優れ、例えば、読取エラーの指標となるブロックエラー率についてみると、対照が4,000cpsであったのに対して、本例の光記録媒体は、いずれも、500cps前後と、実に、対照の1/8にまで低下していた。

#### 【0120】

【発明の効果】以上説明したとおり、この発明は新規なスチリル色素とその産業上有用な特性の発見に基づくものである。この発明によるスチリル色素は薄膜状態において700nmより短波長の可視光を実質的に吸収し、耐光性が大きいうえに、諸種の有機溶剤における溶解度も大きい。しかも、この発明によるスチリル色素の多くは、融点を有しないか、融点が分解点と判別し難く、分解点が高いうえに、分解点付近で急峻に分解する。したがって、この発明のスチリル色素は斯かる性質を具備する有機色素化合物を必要とする、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池、染色などの諸分野において多種多様の用途を有することとなり、とりわけ、光記録媒体の分野においては、情報の書込に際して、限られた記録面に安定にして微小なピットを高密度且つ迅速に形成しなければならぬ、例えば、DVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤として極めて有用である。

【0121】光吸収剤として斯かるスチリル色素を用い、700nmより短波長の可視光により情報を書き込むこの発明の高密度光記録媒体は、波長775又は79

5nm付近のレーザー光により情報を書き込むCD-Rなどの現行の光記録媒体と比較して、安定にして微小なピットをより小さなトラックピッチで高密度且つ迅速に形成できることから、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を桁違いに大量且つ高密度に記録できることとなり、その結果として、情報記録に要する1ビット当りの経費を大幅に下げることができる実益がある。

【0122】さらに、この発明のスチリル色素は、700nmより長波長の可視光を実質的に吸収することなくシアニン色素一般の耐光性を著明に改善するので、DVD-Rなどの高密度光記録媒体における用途に加えて、例えば、700nmより長波長の可視光を実質的に吸収するシアニン色素により記録層を構成し、かつ、書込光として波長775乃至795nm付近のレーザー光を用いる現行のCD-R、とりわけ、高速書込可能なCD-Rにおける耐光性改善剤としても有利に用いることができる。

【0123】斯くも有用なるスチリル色素は、ジメチン鎖の一端にインドレン環が結合してなるスチリル色素の陽イオンを与える化合物とアゾ系有機金属錯体の陰イオンを与える化合物とを反応させる工程を経由するこの発明の製造方法により、所望量を得ることができる。

【0124】斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

#### 【図面の簡単な説明】

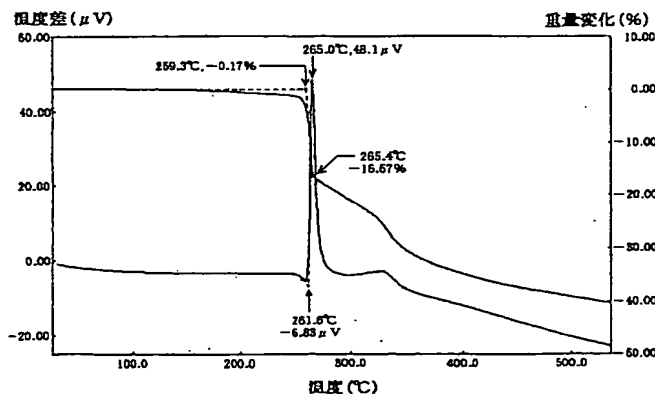
【図1】この発明によるスチリル色素の可視吸収スペクトルである。

【図2】公知の類縁化合物の可視吸収スペクトルである。

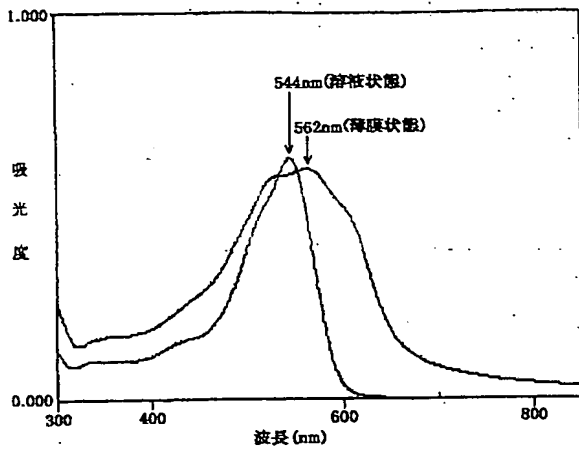
【図3】この発明によるスチリル色素のTGA及びDTA結果を示す図である。

【図4】公知の類縁化合物のTGA及びDTAの結果を示す図である。

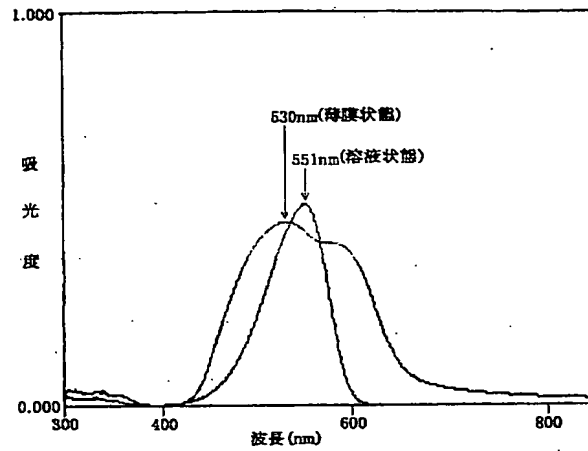
【図3】



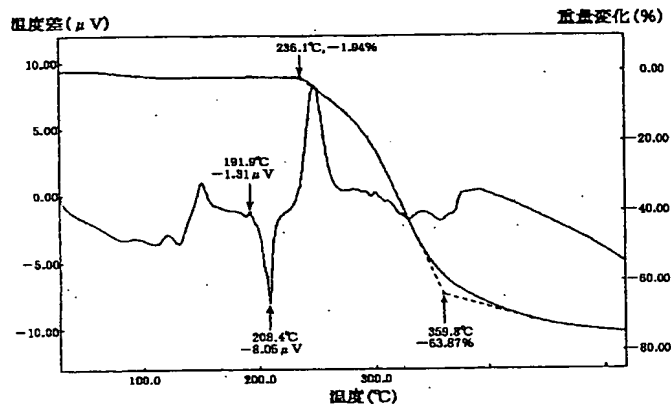
【図1】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
45/20		45/22	
45/22		C09K 3/00	U
C09K 3/00		G11B 7/24	516
G11B 7/24	516	B41M 5/26	Y

(72) 発明者 安井 茂男  
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式  
 会社林原生物化学研究所内

Fターム(参考) 2H111 FB42 FB61  
 4H056 CA03 CC02 CE02 CE03 CE06  
 DD03  
 5D029 JA04 JB47